

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

第2595903号

(45)発行日 平成9年(1997)4月2日

(24)登録日 平成9年(1997)1月9日

(51)Int.Cl.
C 0 1 B 31/02
D 0 1 F 9/127

識別記号
C 0 1 B
1 0 1

序内整理番号

F I
C 0 1 B 31/02
D 0 1 F 9/127

技術表示箇所

1 0 1 Z

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平6-153192

(22)出願日

平成6年(1994)7月5日

(65)公開番号

特開平8-12310

(43)公開日

平成8年(1996)1月16日

(73)特許権者 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者

日浦 英文

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気
株式会社内

(72)発明者

エブソン トーマス

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気
株式会社内

(74)代理人

弁理士 京本 直樹 (外2名)

審査官 後谷 陽一

(56)参考文献 特開 平7-48110 (JP, A)

(54)【発明の名称】 液相におけるカーボン・ナノチューブの精製・開口方法および官能基の導入方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】液相中で酸化剤、ニトロ化剤、スルファン化剤より選ばれた反応試葉と、炭素不純物を含む未精製カーボン・ナノチューブを混合し、液相中で化学反応させ、カーボン・ナノチューブ以外の炭素不純物を分解することを特徴とするカーボン・ナノチューブの精製方法。

【請求項2】液相中で酸化剤、ニトロ化剤、スルファン化剤より選ばれた反応試葉とカーボン・ナノチューブを混合し、液相中で化学反応させることを特徴とするカーボン・ナノチューブの開口方法。

【請求項3】液相中で酸化剤、ニトロ化剤、スルファン化剤より選ばれた反応試葉とカーボン・ナノチューブを混合し、液相中で化学反応させることを特徴とするカーボン・ナノチューブへの官能基の導入方法。

2

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、化学、医薬品、エレクトロニクス分野に渡る次世代の産業分野への適用が期待される、開口したナノチューブ、ならびに高品質の精製されたナノチューブを収率良く簡単に得る方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】合成後の未精製カーボンナノチューブは先端に5員環を含む炭素骨格を有するために閉管状態となっており、またチューブの周りにカーボンナノ粒子やアモルファスカーボン等の炭素不純物が多数付着している(図1)。これを実用に供するためには、付着した炭素不純物を取り除くことが必要不可欠である。

【0003】従来のカーボン・ナノチューブの開口と精

製方法は、高温中（600～1000°C）、酸化性ガス（酸素、水蒸気など）雰囲気下での酸化反応によって行われていた（特願平5-133048号明細書）。この開口方法はナノチューブの側面部を構成する円筒状のグラファイトよりも両先端のグラファイトの方が構造上の歪みが大きく、酸化に対する反応性が高いため、選択的に先端部分が酸化されることに基づき、また、この方法の分離精製方法は、ナノ粒子とナノチューブ両者の立体的構造に由来する酸化反応への抵抗性が相違していることに基づいている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のカーボン・ナノチューブの開口と精製方法は、前述のような高い反応温度（600～1000°C）が必要とされ、最適の反応時間・温度の制御が難しいという欠陥があった。

【0005】本発明の目的は、従来の開口と精製方法を改良するにあたり、穏和な条件かつ高い収率でカーボン・ナノチューブを開口、精製する方法を提供し、さらに、ナノチューブに官能基を導入する方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、液相中で酸化剤、ニトロ化剤、スルフォン化剤などの種々の反応試薬とカーボン・ナノチューブを混合し、水溶液系であれば0～180°C程度（水溶液が液体として存在する温度であればよい）、有機溶媒系であれば使用する溶媒が液体として存在する温度中において、カーボン・ナノチューブ以外の炭素不純物を分解しすることによりカーボン・ナノチューブを精製する方法を提供するものである。又、同じ化学反応を適用することで開口したカーボン・ナノチューブを製造し、さらにはニトロ基（-N₂O₂）、スルホン基（-SO₃H）、カルボキシル基（-COOH）、カルボニル基（>C=O）、エーテル基（C-O-C）、フェノール性水酸基（-OH）などの種々の官能基が導入されたナノチューブを製造する方法を提供するものである。

【0007】

【作用】本発明の精製方法は、ナノチューブとカーボン・ナノ粒子やアモルファス・カーボンでは、それらの構造的な要因のために、炭素に対する酸化剤などの反応試薬の反応性や反応速度が異なっていることを利用する。まず、アモルファス・カーボンでは、炭素-炭素結合が切れた構造の乱れた部分を周辺部に持つため、反応試薬に対する反応性が高い。従って、例えば酸化剤の場合、ナノチューブなどに比較して最も速く酸化が進行する。例えば酸化の場合は、炭素は二酸化炭素などに酸化され、次々と消費されるので、最終的にはアモルファス・カーボンが最も速く消滅する。

【0008】ナノチューブとカーボン・ナノ粒子の反応

性と反応速度を比較するには、それらの構造について考えなければならない。ナノチューブの先端部の曲面は、カーボン・ナノ粒子の側壁の曲面よりも大きな極率半径を持つため、反応性や反応速度が大きい。しかし、同様な形状に対する考察から明らかのように、ナノチューブの側面はカーボン・ナノ粒子よりも反応性や反応速度が小さい。従って、反応の初期にはナノチューブの先端部が、まず反応を起こし、次に反応を起こしやすいのは、カーボン・ナノ粒子で、最も反応に対して抵抗性が高いのはナノチューブの側面である。よって、例えば酸化反応の場合は、反応を進行させると、最終的にはカーボン・ナノ粒子が消滅し、ナノチューブだけが残ることになる。

【0009】以上をまとめると、例えば酸化反応の場合は、十分な反応時間をとることによりアモルファス・カーボンとカーボン・ナノ粒子を消滅させ、ナノチューブだけを取り出す、すなわち、ナノチューブを精製することが出来る。

【0010】この精製の原理は、既に報告しているもの（特願平5-133048号公報）と同様であるが、本方法では、反応を液相で行うため、穏和な条件で、簡便に収率良く、品質の一定した精製されたナノチューブを得ることが出来る。

【0011】又、本発明を用いれば、開口したカーボン・ナノチューブを得ることもできる。開口したカーボン・ナノチューブは、直徑がナノメートル、長さがマイクロメートルという極微な1次元的なカプセル、もしくは試験管（その内部で様々な化学反応、物理現象を起こす管）として使用する事が可能であり、既知の材料にはない特長が期待できる。また、ナノチューブは、その極微な構造と特異な電気物性を特徴とする電子デバイスとしての利用が期待されているが、そのためにはカーボン・ナノ粒子やアモルファス・カーボンを含まない高品質のナノチューブを収率良く、簡単に精製することが必要である。これを実現する具体的な例として、硫酸、硝酸、硫酸・硝酸の混合物、クロロ硫酸、もしくは過マンガン酸カリウム水溶液中でナノチューブと反応させ、ナノチューブを開口する方法が挙げられる。この方法では、酸化反応を主とする種々の化学反応がナノチューブ先端部分で選択的に起こり、結果としてナノチューブが開口する。

【0012】この方法の原理は、ナノチューブ外壁を構成するグラファイトに含まれる5炭素環と6炭素環の分子レベルでの化学反応性の違いに基づいていると考えられる。一般に知られているように、5炭素環は6炭素環と比較して化学反応性が高い。ナノチューブはグラファイト面で閉じた外壁を持ち、側面は6炭素環のみ、両先端部分は6炭素環のほか合計12個の5炭素環で構成されている。ナノチューブの先端部分に含まれる5炭素環が選択的に反応試薬（この場合硫酸、硝酸など）の攻撃

を受け易いため、まず最初に5炭素環が開裂する。5炭素環の開裂に引き続き、5炭素環に隣接する6炭素環部分も次第に開裂し出し、開裂が5炭素環の周囲に広がってゆく。さらに、ナノチューブを構成する下層のグラファイトにも開裂反応が進行し、結果としてナノチューブは先端部分が開口する。

【0013】又本発明による方法を適用することによって、ナノチューブに、ニトロ基($-NO_2$)、スルホン基($-SO_3H$)、カルボキシル基($-COOH$)、カルボニル基($>C=O$)、エーテル基($C-O-C$)、フェノール性水酸基($-OH$)などの種々の官能基を導入することも可能となる。反応条件によっては、開口した周辺部のみならず、ナノチューブ表面全体にも官能基が導入される。種々の反応試薬とナノチューブを反応させた場合、反応が起こった炭素末端はそれぞれの反応試薬に由来する官能基が導入されているか、もしくは終端されず結合が開いたラジカルになっていると考えられる。これらの官能基は必要でなければ、高温処理(500~700°C)で脱離させることも可能である。しかし、これら官能基を利用してナノチューブの分子修飾による機能化も可能である。例えば、スルホン基で修飾されたナノチューブの場合は、イオン交換能を持つことが期待される。また、カルボキシル基やフェノール性水酸基で修飾されている場合は固体酸として触媒作用を示すと考えられる。また金属をイオン交換担持すれば錯合体触媒として機能する。ナノチューブのグラファイト・シート末端がラジカルの形態をとる場合、それが必要なければ高温処理で結合を閉じることも可能である。なお、処理されたナノチューブの炭素末端のラジカルは特異な物理的・化学的性質を持ち、新規の触媒作用を有している。

【0014】

【実施例】以下、液相におけるナノチューブの開口の方法、ならびにナノチューブ精製の方法を述べる。粗ナノチューブは既報(ネイチャー(Nature)、358、220-222、1992年)の方法で合成した。図1は処理前の粗ナノチューブのTEM像を示す。ナノチューブやカーボン・ナノ粒子が混在している様子が認められる。また、処理前のナノチューブは先端部が閉じていることが認められる。

【0015】合成された粗ナノチューブを擦り潰し粉末にし、本発明で示される開口方法ならびに精製方法を適用した。本発明の方法を利用して処理されたナノチューブは、TEM(透過型電子顕微鏡)を用いて観察し、ナノチューブの開口の割合、ならびにナノチューブの精製の度合を判断した。TEMの観察では、ナノチューブを有機溶媒(メタノールなど)に超音波分散し、その懸濁

液を銅製のマイクロ・グリッドにスパイドで滴下した後、自然乾燥したサンプルを用いた。さらに、本発明で示された方法で処理されたナノチューブを構成する炭素の化学状態、すなわち、ナノチューブに導入された官能基を同定するために、XPS(X線光電子分光法、別名: ESCA)を用いて詳細に調べた。

【0016】(実施例1)粗ナノチューブ200mgを硫酸(96%)40ml、硝酸(70%)40mlの混合溶液に超音波分散させる。次に、空気中、攪拌下、10 20~180°C(湯浴温度)で、2~6時間、煮沸還流する。反応後、ガラスフィルター(ポアサイズ: G4)で濾過し、フィルター上に残った反応したナノチューブを純水で洗浄する。もし必要なら、炭酸水素ナトリウム水溶液で中和し、さらに、純水で洗浄する。反応物は自然乾燥(一晩)、もしくは減圧下、60°Cで乾燥(2時間)させる。回収率(重量%)は約40%である。

【0017】図2に硫酸・硝酸混合溶液で処理したナノチューブのTEM像を示す。一般にナノチューブの先端部分で極率が変化しているところに、5員環が存在することが知られている。詳しい解析から、5炭素環が選択的に反応し、そこを開始点として開口していることが確認された。その例を拡大したTEM像として図3に示す。このことは、従来の方法よりも、本方法が反応の選択性が高いことを意味する。また、従来の方法で問題であるナノチューブの侵食(酸化が進行しどんどん短くなる)が見られず、この方法では先端部分のみを反応させ開口する事が可能であることが認められる。

【0018】さらに導入された官能基を同定するためにXPSを測定した。まず、未処理のナノチューブと硝酸・硫酸処理のナノチューブのC1sのXPSピークを測定し、両者を比較した。その結果、処理されたナノチューブでは、通常のグラファイト的なC1s、メインピークの他に、エーテル基($C-O-C$)、カルボニル基($>C=O$)、カルボキシル基($-COOH$)などの官能基に由来すると同定されるC1sサブピークが観測された。図4は、処理されたナノチューブのXPSスペクトルから、未処理のナノチューブのスペクトルを差し引いた差スペクトルと、この差スペクトルをピーク分割したものを見た。なお、分割された各サブピークは図に示すように、上記官能基に対応している。このスペクトルを解析から、処理されたナノチューブに含まれる炭素の化学状態、すなわち官能基のそれぞれの割合は、表1のようになつた。なお、参照のため未処理のナノチューブのデータも示す。

【0019】

【表1】

$-COOH >C=O C-O-C$ グラファイト、ロステール				
	未処理品	0 %	0 %	0 %
	処理品	3 %	1 %	4 %
				100 %
				82 %

【0020】この表から、処理品のナノチューブに、かなりの割合で官能基が導入されていることが認められた。また、窒素原子に関してXPS分析した結果、処理されたナノチューブのスペクトルには、未処理のナノチューブにはないN1s、ピークが存在し、窒素を含む官能基が導入されていることが明らかとなっており、それはニトロ基と考えられる。

【0021】(実施例2)粗ナノチューブ200mgを硫酸(96%)75mlに超音波分散させる。以下の実験手順は硫酸・硝酸混合溶液と同様である。回収率は約80%である。図5に硫酸で処理したナノチューブのTEM像を示す。この図より、開口したナノチューブはほとんど無く、硫酸単独ではナノチューブを開口する能力が乏しいと考えられる。しかし、ナノチューブ先端の5炭素環は、スルホン化されていた。

【0022】(実施例3)粗ナノチューブ200mgを硝酸(70%)75mlに超音波分散させる。以下の実験手順は硫酸・硝酸混合溶液と同様である。回収率は約80%である。図6に硝酸で処理したナノチューブのTEM像を示す。この図より、開口しているナノチューブが存在することが認められる。XPS分析から、窒素原子の存在が認められ、ナノチューブにニトロ基が導入されていた。

【0023】(実施例4)粗ナノチューブ200mgをクロロスルホン酸(C1SO3H)75mlに超音波分散させる。以下の実験手順は硫酸・硝酸混合溶液と同様である。回収率は約60%である。図7にクロロスルホン酸で処理したナノチューブのTEM像を示す。この図より、ナノチューブの表面に斑点があることがわかる。これは、ナノチューブの表面がクロロスルホン酸と反応し、官能基が導入されたことが原因と考えられる。従って、液相中の反応でナノチューブの表面の性質を改良することが可能であることが認められた。

【0024】(実施例5)粗ナノチューブ200mgを40mlの10%希硫酸に超音波分散させる。これとは別に、の過マンガン酸カリウムを40mlの10%希硫酸に溶解させた溶液を用意する(ナノチューブの炭素とのモル比が0.2(20%)の場合は530mg)。ナノチューブを含む希硫酸溶液を攪拌下、120°C~150°C(bath temp.)で煮沸還流せながら、これに用意した硫酸酸性の過マンガン酸カリウム水溶液を滴下する。6時間の加熱還流後、反応物をガラスフィルターで濾別し、純水で洗浄する。もし、濾別した

反応物に反応で生じた二酸化マンガンの微粒子が認められる場合は、濃塩酸で二酸化マンガンを溶解して除去する。必要ならば、炭酸水素ナトリウムで中和し、さらに純水で洗浄する。反応物は自然乾燥(一晩)、もしくは減圧下、60°Cで乾燥(2時間)させる。回収率は約55%(過マンガン酸カリウムのモル比20%)である。

【0025】図8に過マンガン酸カリウム希硫酸溶液で処理したナノチューブ(過マンガン酸カリウムのモル比20%)のTEM像を示す。この図より、ナノチューブの先端部が開口し、くちばし状に尖っていることが認められた。XPS分析から、ナノチューブの開口部には、

カルボキシル基($-COOH$)、カルボニル基($>C=O$)、エーテル基($C-O-C$)、フェノール性水酸基($-OH$)などの官能基が存在することが明らかとなつた。従って、過マンガニ酸カリウムの希硫酸溶液で処理した場合、ナノチューブに対して起こる反応の大部分は、酸化反応であると考えられる。また、カーボン・ナノ粒子は酸化反応により、角がとれ球状に小さくなっている様子が見受けられる。また、反応時間を長くすること、酸化剤のモル比を増加させることにより、カーボン・ナノ粒子の平均直径が小さくなることが認められた。

最終的にはカーボン・ナノ粒子が消滅し、ナノチューブだけが残り、ナノチューブの精製が可能であることが確認された。この方法で精製されたナノチューブ(過マンガニ酸カリウムのモル比80%)のTEM写真を図9に示す。また、ナノチューブに対する過マンガニ酸カリウムのモル比(%)と処理されたナノチューブの収率(%)の関係を示すグラフを図10に示す。この図で過マンガニ酸カリウムのモル比が80~100%前後からナノ粒子がほとんどなくなり、ナノチューブが精製されることが認められた。

【0026】

【発明の効果】従来のカーボン・ナノチューブの精製方法では収率が1%程度であるのに対して、本発明では概算的には50%以上の収率が得られ、かなりの技術的向上が認められた。又本発明では穏和な条件で反応させるため、反応を制御しやすく、反応時間を替えることにより、反応の進行度が様々な状態のナノチューブを得ることが可能であることが認められた。また、種々の化学反応により、ニトロ基($-NO_2$)、スルホン基($-SO_3H$)、カルボキシル基($-COOH$)、カルボニル基($>C=O$)、エーテル基($C-O-C$)、フェノール

性水酸基（-OH）などの種々の官能基がナノチューブに導入されることが認められた。

【図面の簡単な説明】

【図1】処理する前の粗ナノチューブを示すTEM像である。

【図2】硫酸・硝酸混合溶液で処理したナノチューブのTEM像である。

【図3】硫酸・硝酸混合溶液で処理したナノチューブが5員環周辺で開口していることを示す拡大されたTEM像である。

【図4】硫酸・硝酸混合溶液で処理されたナノチューブのXPSスペクトルから未処理のナノチューブのそれを差し引いた差スペクトルである。

*

* 【図5】硫酸で処理したナノチューブのTEM像である。

【図6】硝酸で処理したナノチューブのTEM像である。

【図7】クロロスルホン酸で処理したナノチューブのTEM像である。

【図8】過マンガン酸カリウム希硫酸溶液で処理したナノチューブのTEM像である。

【図9】過マンガン酸カリウム希硫酸溶液で精製されたナノチューブのTEMである。

【図10】ナノチューブに対する過マンガン酸カリウムのモル比（%）と処理されたナノチューブの収率（%）の関係を示すグラフである。

【図1】



【図2】



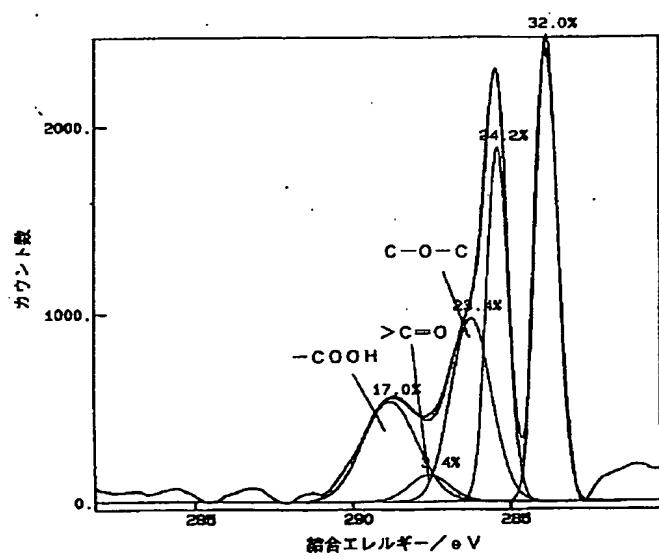
【図3】



【図7】



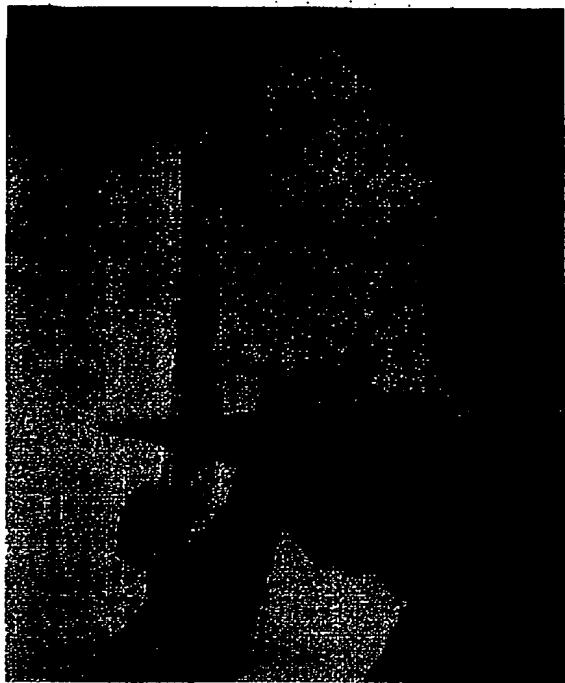
【図4】



(7)

特許2595903

【図5】



【図6】



【図8】



【図9】



【図10】

